

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-315567

(43)Date of publication of application : 11.11.2004

(51)Int.Cl.

C09D 5/00

C09D201/00

E01F 9/08

(21)Application number : 2003-107743

(71)Applicant : THREE M INNOVATIVE
PROPERTIES CO

(22)Date of filing : 11.04.2003

(72)Inventor : NAGAOKA YOSHIYUKI
MIZUFUNE MIKIYA

(54) MARKING MATERIAL FOR TEMPORARY CONSTRUCTION AND ROAD SURFACE MARKER
FOR TEMPORARY CONSTRUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a marking material for temporary construction arranged on the surface of a structure such as a paved road, used as a marker for the temporary construction and visible even from an observer by observation even without removing or completely coating the marking material after use.

SOLUTION: The marking material for the temporary construction is provided with a colored layer containing a binder and a temperature-indicating pigment, arranged on the surface of the structure and used as the marker for the temporary construction. The marking material is characterized as follows. During the use as the marker below a prescribed temperature, the colored layer maintains a first color different from the surface color of the structure and visible as the marker from the observer by observation. When heated at a temperature not lower than the prescribed temperature, the colored layer irreversibly changes the color from the first color to a second color nearly the same as that of the structure surface. After the color change, the colored layer is invisible as the marker from the observer by observation without returning to the first color.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-107743

(P2003-107743A)

(43) 公開日 平成15年4月9日 (2003.4.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/32		G 0 3 F 7/32	2 H 0 2 5
7/00	5 0 3	7/00	2 H 0 9 6
7/027		7/027	
7/028		7/028	
7/032		7/032	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 29 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-298972 (P2001-298972)

(22) 出願日 平成13年9月28日 (2001.9.28)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 長瀬 博幸

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100059959

弁理士 中村 稔 (外9名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版の製版方法及び感光性平版印刷版用現像液

(57) 【要約】

【課題】 画像形成性を損なわずに印刷時の汚れと耐刷性の両立ができ、且つ、現像液不溶性化合物を溶解或いは長時間分散安定化でき、消泡性をも向上させた現像液を提供し、さらにそのような現像液による光重合型感光性平版印刷版からの製版方法を提供する。

【解決手段】 エチレン性不飽和結合を含有するモノマー、光重合開始剤、増感剤及び高分子バインダーを含有する光重合型感光層を有する感光性平版印刷版をレーザー光で画像露光した後、 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (Mはアルカリ金属又はアンモニウム基を表す) のモル比が0.75～4.0であるアルカリ珪酸塩、界面活性剤及び消泡剤とを含有しpH12.0～12.8で電導度3～40mS/cmの範囲にある現像液で現像処理することを特徴とする平版印刷版の製版方法； $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (Mはアルカリ金属又はアンモニウム基を表す) のモル比が0.75～4.0であるアルカリ珪酸塩、界面活性剤及び消泡剤とを含有し、pH12.0～12.8で電導度3～40mS/cmの範囲にあることを特徴とする光重合型感光性平版印刷版用の現像液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン性不飽和結合を含有するモノマー、光重合開始剤、増感剤及び高分子バインダーを含有する光重合型感光層を有する感光性平版印刷版をレーザー光で画像露光した後、 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ （Mはアルカリ金属又はアンモニウム基を表す）のモル比が0.75～4.0であるアルカリ珪酸塩、界面活性剤及び消泡剤とを含有しpH12.0～12.8で電導度3～40mS/cmの範囲にある現像液で現像処理することを特徴とする平版印刷版の製版方法。

【請求項2】 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ （Mはアルカリ金属又はアンモニウム基を表す）のモル比が0.75～4.0であるアルカリ珪酸塩、界面活性剤及び消泡剤とを含有し、pH12.0～12.8で電導度3～40mS/cmの範囲にあることを特徴とする光重合型感光性平版印刷版用の現像液。

【請求項3】 消泡剤がシリコン化合物である請求項2記載の現像液。

【請求項4】 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ （Mはアルカリ金属又はアンモニウム基を表す）のモル比が0.75～1.5である請求項2又は3に記載の現像液。

【請求項5】 pHが12.2～12.6、及び電導度が10～30mS/cmの範囲にある請求項2～4のいずれか1項に記載の現像液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平版印刷版の製版方法及び光重合型感光性平版印刷版用の現像液に関するものである。詳しくは、長期間の経時や繰り返しの使用による現像特性の低下がなく、且つ、平版印刷版の非画像部（未露光部）に対し良好な現像性を有し、印刷時での汚れ性、特に印刷を一時停止し再開させた時の放置汚れを防止すると共に、画像部（露光部）に対しての現像ダメージが少なく強固な画像を形成し、高い耐刷性を実現する光重合型平版印刷版に好適な現像液、及び光重合型感光性平版印刷版の現像処理方法に関する。更に、現像液を調製し仕込む際又は現像処理する際に泡立ちが少なく、現像ムラ等の泡に起因する問題のない現像液、及び光重合型感光性平版印刷版の現像処理方法に関する。また更に、環境に対する安全性の高い光重合型平版印刷版に好適な現像液、及び光重合型感光性平版印刷版の現像処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より光重合性の平版印刷版用の現像液として広く用いられているものとしては大きく分類すると、次のa)～c)の3種類のものが知られている。a)有機溶剤を主にした非水系の現像液、b)無機アルカリを主にした水系現像液、c)有機塩基を主にした水系現像液である。これらの内、昨今では、環境問題の要請から、b)、c)の水系現像液が使用されている。こ

れら2つの現像液の特徴を詳しく述べると、b)の無機アルカリ現像液には通常現像後に支持体上の親水化処理を施すために、pH12付近で、珪酸塩が含有されることが特徴である。この珪酸塩は親水化処理を行う、つまり印刷時の非画像部の汚れを防止するために必須の成分である。

【0003】たとえば、特開平8-248643号に記載のpH12以上の現像液や、特開平11-65129号記載のpH12以下の現像液が知られているが、前者のpH12以上の場合には、通常支持体に用いているアルミを溶解しやすく、特に画像面積の小さな点（小点）の場合にはサイドエッチング現象により、その画像部直下のアルミ支持体を溶解することで、印刷時に小点が支持体から取れる現象（小点飛び）が発生し、つまり耐刷性を著しく劣化させるという問題があった。またアルミ支持体の溶解は現像液のpHが大きい程増大し、その結果、機構については不明な点があるが、印刷時に一時停止から印刷再開まで、放置されることで生じる印刷汚れ（所謂、放置汚れ）が発生するという問題があった。更に親水化処理目的で添加された珪酸塩と溶解したアルミが錯体を形成し、現像液中でカス状不溶物が析出するという問題があった。また、後者のpH12以下の場合には、上述の耐刷性と印刷汚れ防止の点では好ましいが、長期間の現像処理を続けていくことで、例えば空気中の炭酸ガスによる効果等によりpHが低下しやすく、この際に珪酸塩がゲル化を起こし、現像液中に析出して現像処理を安定にできなくなるという新たな問題があった。その他、珪酸塩を含有しない現像液の試みとして、特開昭61-109052号、西ドイツ特許第1984605号、特開2000-81711号、特開平11-65126号などが開示されているが、いずれも印刷汚れの点で珪酸塩含有のものより不利なだけでなく、耐刷性との両立も困難であった。

【0004】一方、c)の有機塩基現像液としては、エタノールアミン等の有機アミン及び、現像補助剤としてベンジルアルコール等のアルコール系有機溶剤を含有するものが知られているが、この場合には、確かにpH10程度と低く、炭酸ガスの影響を受けにくく処理安定性は良いが、やはり支持体に対する親水化の点で不利であることだけでなく、今度は有機溶剤に起因する画像部への浸透力が高過ぎ、特に小点に対して悪影響を及ぼし、現像時に支持体から小点がとれる現象が生じるという画像形成性を劣化させる問題があった。更にb)、c)の水系現像液共に、通常使用される界面活性剤に起因して、現像液を調製し自動現像機に仕込む際又はこの現像液を使用し自動現像機で平版印刷版を現像処理する際に泡立ちを起こし、消泡までに時間を要したり、泡が平版印刷版の表面に付着して現像ムラを生じたりする問題があった。すなわち、光重合性の平版印刷版に関しては、画像形成性、印刷汚れと耐刷性、処理安定性などを考慮

すると、適した現像液がないのが実状である。また、現像液組成に関しては珪酸塩の含有の有無、pHの高低、無機アルカリと有機アルカリの相違などが、現像現象に非常に影響を及ぼすことがわかるが、従来の組み合わせでは上記の問題を解決することはできなかった。

【0005】更に、従来から光重合性の平版印刷版では、長期間現像処理を続けていると現像液中に不溶物が蓄積、凝集沈降し現像カスとなり現像処理を不安定化する要因になっていた。このような現像カスの成分はこれまで明らかとはなっていなかったが、分析の結果、その多くは感光層に含まれる現像液不溶解成分であることが判明した。その不溶解成分としては、例えば、露光部と未露光部を識別するために感光層に添加している種々の着色剤が挙げられる。これらの着色剤は、光重合系の場合、ラジカル補足による減感や開始系（開始剤単独或いは増感色素と開始剤との組み合わせなど）との不必要な相互作用（エネルギー移動や電子移動）による減感を避ける目的で、感光層中に分子分散せずに結晶状態を保った集合体として分散される、所謂顔料が用いられている。しかしこのような顔料は本質的に現像液に不溶であるため、未露光部を除去するための現像工程において、はじめは一時的に現像液に分散しているが、長期間現像処理を続けていると現像液中に蓄積、凝集沈降し現像カスとなる。

【0006】一方、光重合性の平版印刷版には、近年発達してきたレーザー光源に対応すべく様々な光重合開始剤（ラジカル発生剤）が使用されているが、その中でもレーザー光源波長域に感光性を有し、安定性と感度の点で優れた開始剤として、チタノセン系の開始剤が知られている。しかしこのチタノセン系開始剤は有機金属であり、上述の着色剤顔料と同様に、現像液に不溶のものであり、一時的に現像液に分散しているが、長期間現像処理を続けていると現像液中に蓄積、凝集沈降し、やはり現像カスとなる。上述のpH低下に伴う珪酸塩析出の問題だけでなく処理安定性に関しては、このような現像カスの問題を解決することも非常に重要である。すなわち、光重合性の平版印刷版用の現像液としては、上述の画像形成性、印刷汚れと耐刷性の両立、処理安定性を満足する現像液が望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明は、上記従来の技術の欠点を克服し、良好な現像性を発揮する光重合型感光性平版印刷版用現像液、及び平版印刷版の製版方法を提供するものである。すなわち、画像形成性を損なわずに印刷時の汚れ、特に放置汚れと耐刷性の両立ができ、上述の現像液不溶性化合物を溶解或いは長時間分散安定化でき、且つ現像液仕込み時及び現像処理時の泡立ちが少なく、処理安定性をも向上することができる、環境に対し安全性の高い光重合型感光性平版印刷版用現像液、及び光重合型感光性平版印刷版の現像処理方

法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、下記構成により、上記の課題を達成することに成功した。即ち、本発明は以下の通りである。

(1) エチレン性不飽和結合を含有するモノマー、光重合開始剤、増感剤及び高分子バインダーを含有する光重合型感光層を有する感光性平版印刷版をレーザー光で画像露光した後、 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ （Mはアルカリ金属又はアンモニウム基を表す）のモル比が0.75～4.0であるアルカリ珪酸塩、界面活性剤及び消泡剤とを含有し、pH12.0～12.8で電導度3～40mS/cmの範囲にある現像液で現像処理することを特徴とする平版印刷版の製版方法。

(2) $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ （Mはアルカリ金属又はアンモニウム基を表す）のモル比が0.75～4.0であるアルカリ珪酸塩、界面活性剤及び消泡剤とを含有し、pH12.0～12.8で電導度3～40mS/cmの範囲にあることを特徴とする光重合型感光性平版印刷版用の現像液。

本発明において使用する上記の現像液の好ましい実施態様として、消泡剤がシリコン化合物である現像液が挙げられる。本発明において使用する上記現像液の別の好ましい実施態様として、 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ （Mはアルカリ金属又はアンモニウム基を表す）のモル比が0.75～1.5である現像液があり、また、pHが12.2～12.6、及び電導度が10～30mS/cmの範囲にある現像液がある。

【0009】特に本発明においては、現像液組成物について鋭意検討した結果、特定の成分と組成の組み合わせからなる現像液により、画像形成性を損なわずに印刷時の汚れ、特に放置汚れと耐刷性の両立ができ、上述の現像液不溶性化合物を溶解或いは長時間分散安定化でき、且つ現像液の泡立ち性を低減させ、処理安定性も向上することに成功した。特定の現像液とは、現像液組成物として以下の要件を満たすものであると現在のところは考えている。第1に、画像形成性に対し極めて良好な働きをすること（未露光部の現像性は高く、露光部に対する現像液の浸透性は低い。また、感光層の溶解挙動は非膨潤的であり、感光層表面から順に溶解していく）。第2に、未露光部の感光層を完全に除去することができ、支持体表面を印刷汚れの発生しない親水面として再生することである。第3に、上述の現像不溶性化合物を安定に分散或いは可溶化するため、これらの不溶性化合物と相互作用する疎水性サイトと水中で分散安定化させる親水性サイトを有する非イオン性化合物を含有すること。第4に、塩析や現像速度低下を防ぐため、塩濃度が低いこと（pHも従来のアルカリ現像液に比較して低いこと）。第5に、上記要件を全て満たした上で、泡立ち性を抑え、且つまた環境及び人体に有害な化学物質を含有

しないこと。

【0010】この内、第1、第2に関しては感光層成分の特徴も重要な要因となる。特に光重合性の平版印刷版の感光層であれば制約は受けないが、現在判っているところでは、感光層酸価が従来のものよりも低いことは、本発明の現像液との相乗効果を得る点では、重要であると考えられる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の光重合性感光性平版印刷版用現像液、及び平版印刷版の製版方法について、更に詳細に説明する。はじめに、現像挙動について詳細に説明する。

〔現像速度〕本発明で定義する現像速度とは、後述の実施例で得られた平版印刷版原版を露光せずにそのまま、各種現像液に対して28℃で浸漬して、感光層が現像除去され、支持体が現れる時間を測定する。感光層膜厚に対する現像速度を下式で算出し、速度が大きい方が現像性が良好であることを表す。

【0012】未露光部現像速度 = 感光層膜厚 (μ m) / 現像完了時間 (s)

【0013】〔現像浸透速度〕本発明で定義する現像浸透速度とは、後述の実施例で得られた平版印刷版原版を各露光光源により標準露光量にて露光後、各種現像液に対して28℃で浸漬して感光層の静電容量の変化を測定する。静電容量の変化が起こる時間を調べることで感光層に現像液が浸透し、支持体に接触する時間が判る（変化点が現れにくい場合は静電容量が100nFに到達する時間で見積もる）。該時間から感光層膜厚方向に対する現像液浸透速度を下式で算出し、速度が小さい方が浸透性が低くて良いことを表す。

【0014】露光部現像液浸透速度 = 感光層膜厚 (μ m) / 静電容量変化が始まる時間 (s)

【0015】〔感光層の溶解及び膨潤〕本発明で定義する感光層の溶解及び膨潤とは、後述の実施例で得られた平版印刷版原版を露光せずにそのまま、各種現像液に対して30℃で浸漬して、感光層の溶解挙動を溶解速度モニター (DRM: Perkin-Elmer製) で測定する。現像挙動が感光層表面からの非膨潤的現像の場合、感光層膜厚が現像時間に対して徐々に薄くなり、その厚みに応じた干渉波が得られる。逆に膨潤的溶解（又は脱膜的溶解）の場合には膜厚が現像液浸透により変化するため、きれいな干渉波が得られない。きれいな干渉波が得られることが望ましく、評価は干渉波の有無で評価する。

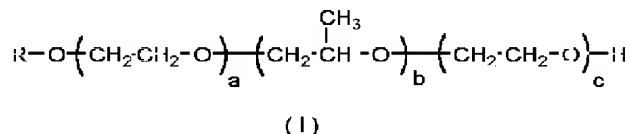
【0016】次いで、現像液の各成分について、以下に詳細に説明する。

〔1〕界面活性剤成分

本発明の現像液に添加される界面活性剤としては、所謂ノニオン型、アニオン型、カチオン型及び両性型界面活性剤の何れの化合物も使用できる。例えば、分子中にエ

チレンオキシ鎖及び／又はプロピレンオキシ鎖を有する長鎖アルコールのエチレンオキシ及び／又はプロピレンオキシ付加体、具体的にはポリオキシエチレンステアレート等のポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート等のエチレンオキシ及び／又はプロピレンオキシ付加体、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート等のエチレンオキシ及び／又はプロピレンオキシ付加体等のノニオン界面活性剤；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩類、ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ペンチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ヘキシルナフタレンスルホン酸ナトリウム、オクチルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩類、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩類、ドデシルスルホン酸ソーダ等のアルキルスルホン酸塩類、ジラウリルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸エステル塩類等のアニオン界面活性剤；ラウリルベタイン、ステアリルベタイン等のアルキルベタイン類、アミノ酸類等の両性界面活性剤が使用可能である。より好ましくは下記一般式 (I) で表されるノニオン界面活性剤である。

【0017】



式 (I) 中、Rは脂肪族基、芳香族基を表し、好ましくは置換基を有しても良い炭素原子数4個以上、更に好ましくは炭素原子数8～24個の直鎖、分岐、あるいは環状の脂肪族基、及び炭素数6～10個の芳香族基であり、飽和基でも不飽和基でも良い。Rが芳香族基の場合、炭素数6個以上のアルキル置換基を有するものは、環境安全性（所謂環境ホルモンの懸念）の点で好ましくない。より好ましい具体例としては、脂肪族基は $C_p H_{2p+1}$ 基、 $C_p H_{2p-1}$ 基、 $C_p H_{2p-3}$ 基（pは4以上の整数）で表される基であり、例えばヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、オクテニル基、オクチニル基、ノニル基、デシル基、デセニル基、ウンデシル基、ドデシル基、ドデセニル基、ドデシニル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基を挙げることができる。芳香族基の好ましい具体例としては、フェニル基、トリル基、キシレニル基、トリメ

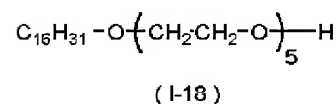
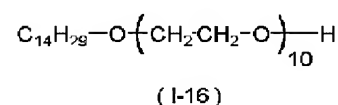
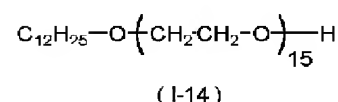
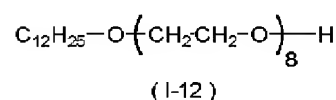
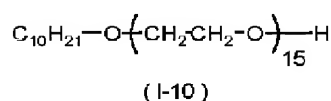
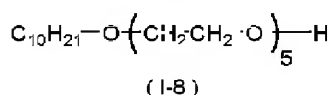
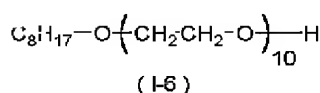
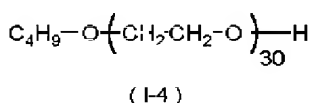
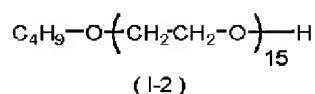
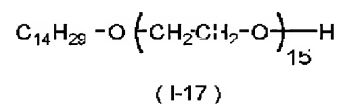
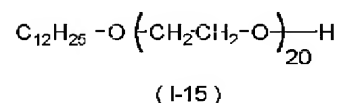
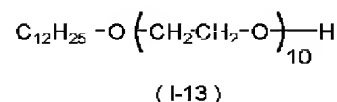
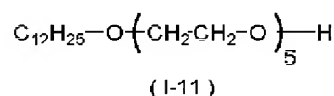
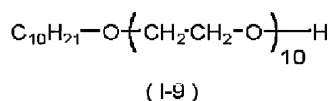
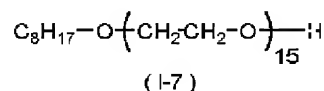
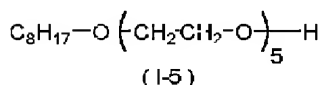
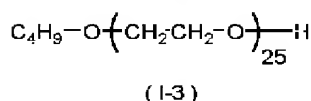
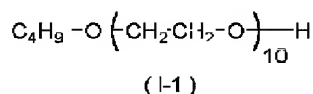
チルフェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。また置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子(F、Br、Cl、I)、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、又はアシロキシ基等が挙げられる。a、b、及びcはそれぞれ0又は1以上の整数であり、好ましくは0又は1～40、更に好ましくは0又は4～30整数を表す。但しa、b、及びcが同時に0とはならない。

【0018】これらの置換基におけるアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、メトキシエトキシ基等の炭素数1～12個のものが挙げられる。アリールオキシ基としては、フェノキシ基、トリ

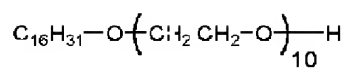
ルオキシ基、キシリルオキシ基、メシチルオキシ基、クメニルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、エトキシフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、ブロモフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基等の炭素数6～18個のものが挙げられる。アシル基としては、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ベンゾイル基、ナフトイル基等の炭素数2～12個のものが挙げられる。アシロキシ基としては、アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ナフトイルオキシ基等の炭素数2～12個のものが挙げられる。

【0019】以下に一般式(I)で表される化合物を例示するが、本発明がこれにより限定されるものではない。

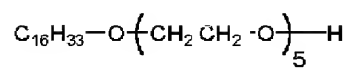
【0020】



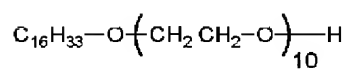
【0021】



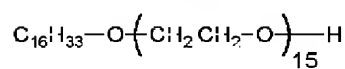
(I-19)



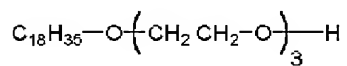
(I-20)



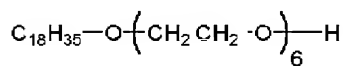
(I-21)



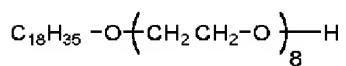
(I-22)



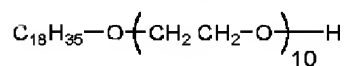
(I-23)



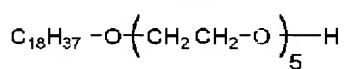
(I-24)



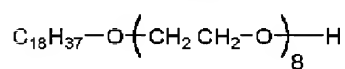
(I-25)



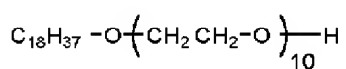
(I-26)



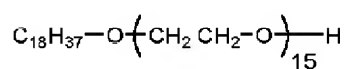
(I-27)



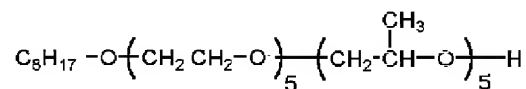
(I-28)



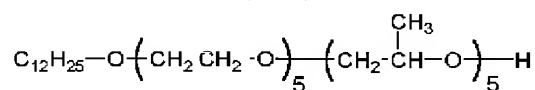
(I-29)



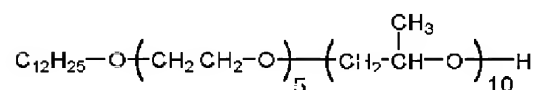
(I-30)



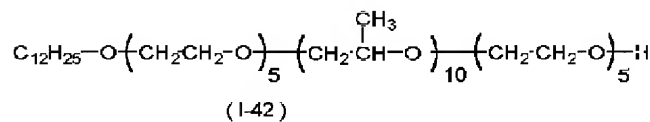
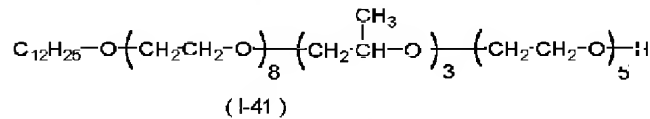
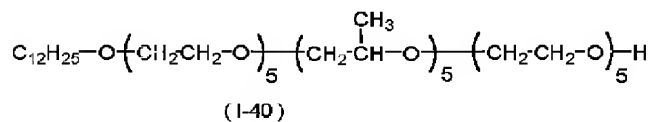
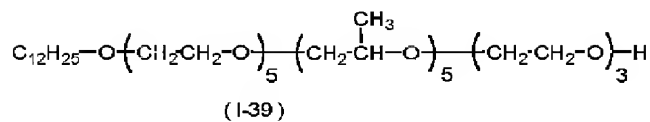
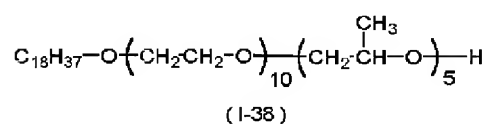
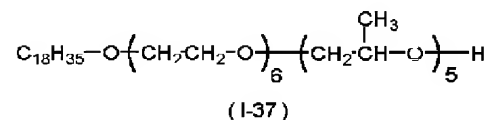
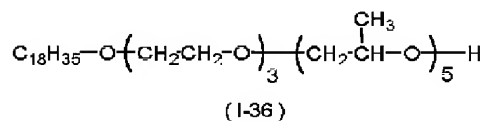
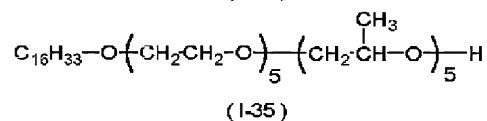
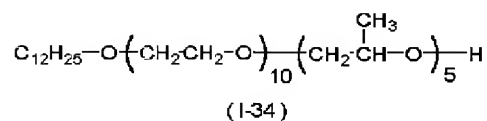
(I-31)

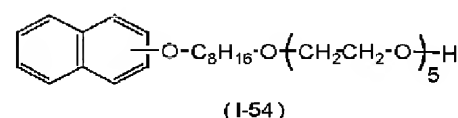
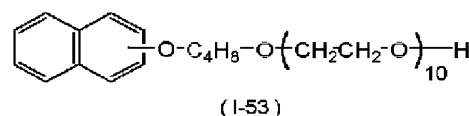
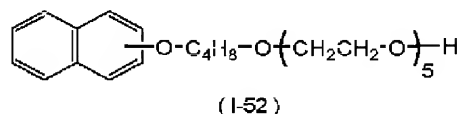
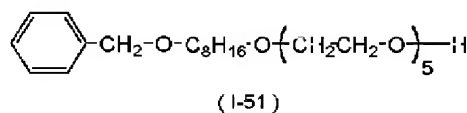
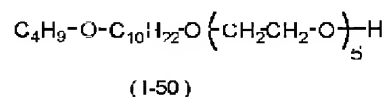
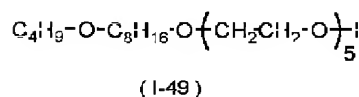
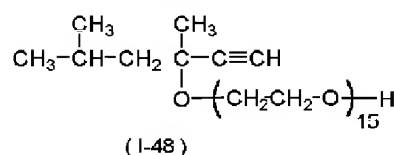
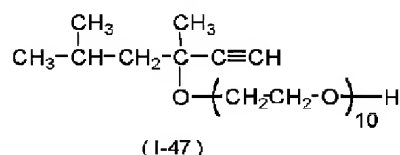
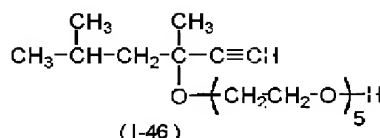
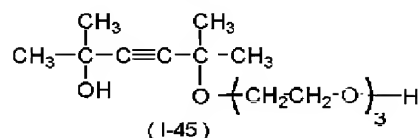
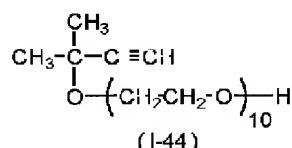
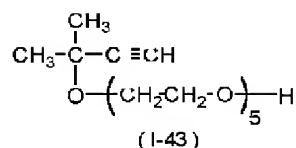


(I-32)

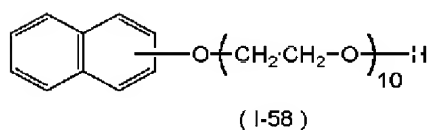
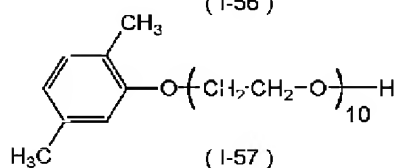
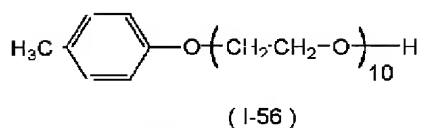
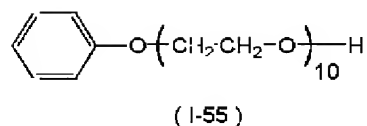


(I-33)





【0024】



【0025】なお、上記具体例中のエチレンオキシ、及びプロピレンオキシの繰返し数はそれぞれ平均値を表す。前記一般式(I)で表される化合物の分子量としては、好ましくは100~20,000、より好ましくは200~5,000、更には400~3,000の範囲のものが好ましく使用される。一般式(I)で表される化合物は市場において、一般に入手することができる。市販品の例として、旭電化製、花王石鹼製、三洋化成製、新日本理化学製、第一工業製薬製、竹本油脂製、東邦化学製、日本油脂製などのものが挙げられる。

【0026】本発明の現像液において界面活性剤は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。本発明の現像液における界面活性剤の添加量は、現像液中に0.01~20質量%が適当であり、好ましくは0.1~15質量%、より好ましくは0.5~10質量%を添加することが効果的である。ここで添加量が少なすぎると、現像性低下および感光層成分の溶解性低下を招き、逆に多すぎると、印刷版の耐刷性を低下させ

る。

【0027】[2] $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 成分

本発明の現像液は、アルカリ珪酸塩を含有するアルカリ性の水溶液である。通常アルカリ珪酸塩は塩基と組み合わせて使用され、現像液のpHは12.0～12.8である。使用するアルカリ珪酸塩としては、水に溶解したときにアルカリ性を示すものであって、例えば珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウム、珪酸アンモニウムなどがある。これらのアルカリ珪酸塩は1種単独でも、2種以上を組み合わせてもよい。本発明の現像液は、基板の親水化成分としての珪酸塩の成分である酸化ケイ素 SiO_2 と、アルカリ成分としてのアルカリ酸化物 M_2O （Mはアルカリ金属又はアンモニウム塩を表す）との混合比率、及び濃度の調整により、最適な範囲に容易に調節することができる。酸化ケイ素 SiO_2 とアルカリ酸化物 M_2O との混合比率（ $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ のモル比）は0.75～4.0であり、好ましくは0.75～3.0、更に好ましくは0.75～1.5の範囲で使用される。前記 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ が0.75未満であると、アルカリ性が強くなり、平版印刷版原板の支持体としてのアルミ基板の陽極酸化皮膜が過度に溶解（エッチング）され、前記放置汚れが発生したり、溶解アルミと珪酸との錯体形成による不溶性のカスが生じるという

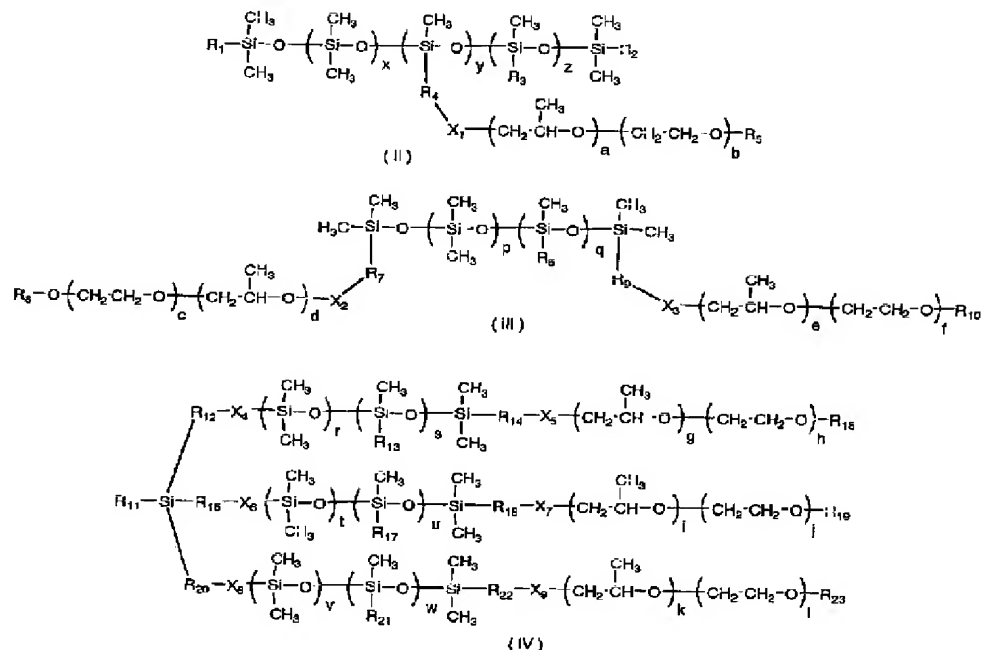
弊害が起こり、4.0更には3.0を超えると、現像性が低下したり珪酸塩の縮合した不溶性のカスが発生するという問題が生じることがある。また現像液中のアルカリ珪酸塩の濃度としては、アルカリ水溶液の重量に対して、0.5～10質量%が好ましく、より好ましくは3～8質量%の範囲で使用される。この濃度が0.5質量%未満であると、現像性、現像処理能力が低下することがあり、10質量%を超えると沈殿や結晶を生成し易くなり、また廃液時の中和の際にゲル化し易くなる結果、廃液処理に支障を来すことがある。

【0028】[3] 消泡剤

本発明の現像液は、界面活性剤に起因する泡立ちを防止する目的で消泡剤が添加される。消泡剤としては、所謂消泡効果を有するものは全て使用可能であるが、シリコン化合物が適当であり、好ましくはジメチルポリシロキサン構造を有するものであり、更に好ましくは該構造にポリアルキレンオキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基等の親水基、長鎖アルキル基等の油脂基を導入し水への分散性を改良したものである。具体的には下記一般式（I）～（IV）で表される化合物が挙げられる。

【0029】

【化1】



【0030】上記式(II)中、 R_1 、 R_2 は同じでも異なってもよく、水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、もしくはアルケニル基を表す。上記式(II)、(III)及び(IV)中、 R_3 、 R_6 、 R_{13} 、 R_{17} 、 R_{21} は各々、置換基を有していても良い炭素原子数8個以上のアルキル基を表す。式(IV)中、 R_{18} 、 R_{17} 、 R_{21} は同じでも異なってもよい。上記式(II)、(III)及び(IV)中、 R_4 、 R_7 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{14} 、 R_{16} 、 R_{18} 、 R_{20} 、 R_{22} は各々、単結合、置換基を有しても良い2価のアルキレン基、アルケニレン基、もしくはシクロアルキレン基を表す。式(III)中、 R_7 、 R_9 は同じでも異なってもよい。式(IV)中、

R_{18} 、 R_{17} 、 R_{21} は同じでも異なってもよい。上記式(II)、(III)及び(IV)中、 R_4 、 R_7 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{14} 、 R_{16} 、 R_{18} 、 R_{20} 、 R_{22} は各々、単結合、置換基を有しても良い2価のアルキレン基、アルケニレン基、もしくはシクロアルキレン基を表す。式(III)中、 R_7 、 R_9 は同じでも異なってもよい。式(IV)中、

R_{12} 、 R_{14} 、 R_{16} 、 R_{18} 、 R_{20} 、 R_{22} は同じでも異なってもよい。上記式(II)、(III)及び(IV)中、 R_5 、 R_8 、 R_{10} 、 R_{15} 、 R_{19} 、 R_{23} は各々、水素原子、置換基を有していても良いアルキル基を表す。式(II)中、 R_8 、 R_{10} は同じでも異なってもよい。式(IV)中、 R_{15} 、 R_{19} 、 R_{23} は同じでも異なってもよい。式(IV)中、 R_{11} は、水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、もしくはアリール基を表す。

【0031】上記式(II)、(III)及び(IV)中、 $X_1 \sim X_9$ は各々、 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-N(R_{24})-$ 、もしくは $-N(R_{24})-CO-O-$ を表す。式(III)中、 X_2 、 X_3 は同じでも異なってもよい。式(IV)中、 $X_4 \sim X_9$ は同じでも異なってもよい。式(II)中、 x 、 y 、 z 、 a 、 b は同じでも異なっても良く、それぞれ0又は1以上の整数であり、好ましくは0又は1～40、更に好ましくは0又は4～20整数を表す。但し、 x 、 y 、 z 、 a 及び b は同時に0とはならない。式(III)中、 c 、 d 、 e 、 f 、 p 、 q は同じでも異なっても良く、それぞれ0又は1以上の整数であり、好ましくは0又は1～40、更に好ましくは0又は4～20整数を表す。但し、 c 、 d 、 e 、 f 、 p 、 q は同時に0とはならない。式(IV)中、 g 、 h 、 i 、 j 、 k 、 l 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v 、 w は同じでも異なっても良く、それぞれ0又は1以上の整数であり、好ましくは0又は1～40、更に好ましくは0又は4～20整数を表す。但し、 g 、 h 、 i 、 j 、 k 、 l 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v 、 w は同時に0とはならない。

【0032】また上記アルキル基としては、例えば炭素原子数1～6個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基を好ましく挙げることができる。シクロアルキル基としては炭素原子数3～8個のものであって、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げるができる。アルケニル基としては、例えば炭素原子数2～8個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げるができる。アリール基としては、例えば炭素原子数6～10個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2，4，6-トリメチルフェニル基、ナフチル基等を好ましく挙げるができる。炭素

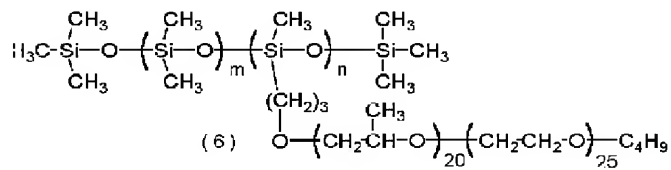
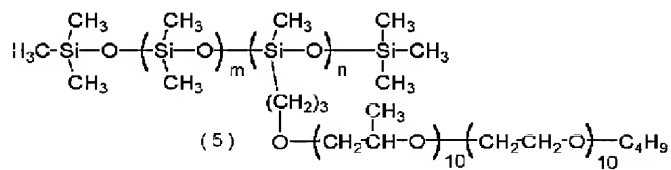
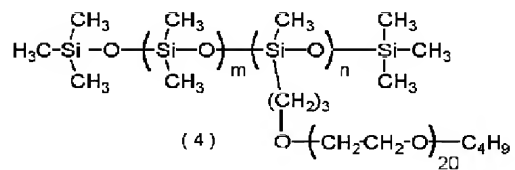
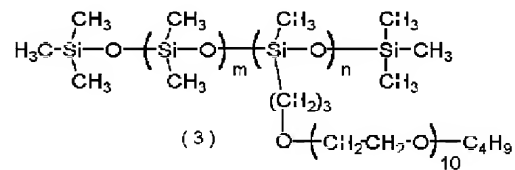
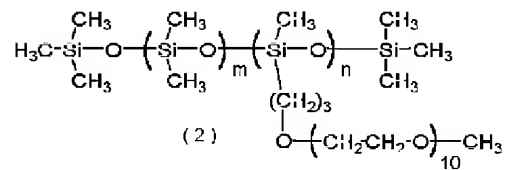
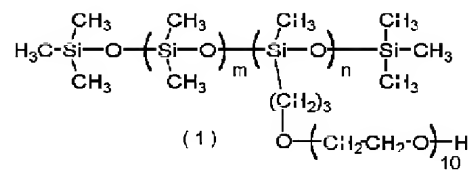
数8個以上のアルキル基としては、好ましくは炭素原子数8～25個のものであって、具体的には、オクチル基、1-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基等を好ましく挙げるができる。

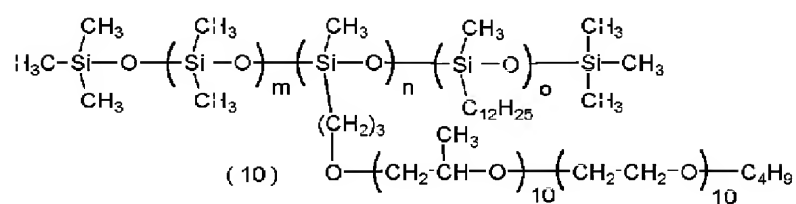
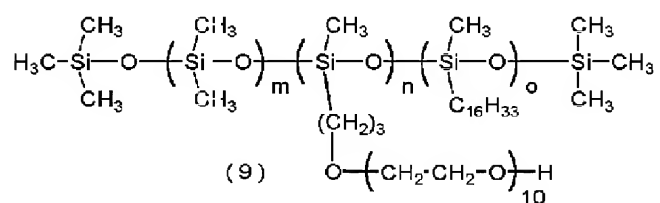
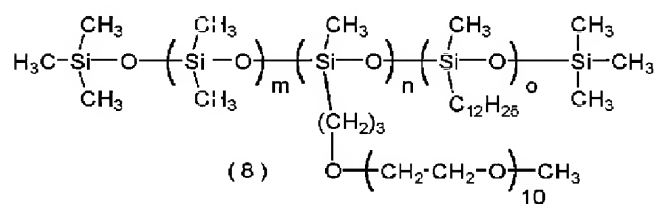
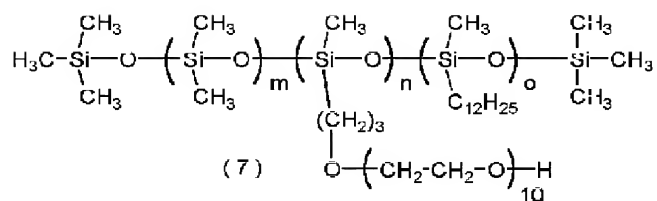
【0033】また上記アルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素原子数1～8個のものが挙げられる。アルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いエテニレン基、プロベニレン基、ブテニレン基等の炭素原子数2～6個のものが挙げられる。シクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素原子数5～8個のものが挙げられる。

【0034】また置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子(F、Br、Cl、I)、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、又はアシロキシ基等が挙げられる。これらの置換基におけるアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、メトキシエトキシ基等の炭素原子数1～12個のものが挙げられる。アリールオキシ基としては、フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、メシチルオキシ基、クメニルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、エトキシフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、ブromoフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基等の炭素原子数6～18個のものが挙げられる。アシル基としては、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ベンゾイル基、ナフトイル基等の炭素原子数2～12個のものが挙げられる。アシロキシ基としては、アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ナフトイルオキシ基等の炭素原子数2～12個のものが挙げられる。

【0035】以下に一般式(II)～(IV)で表される化合物を例示するが、本発明がこれにより限定されるものではない。

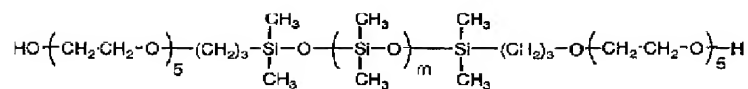
【0036】



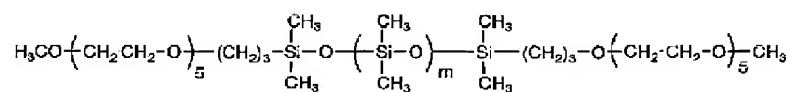


【 0038 】

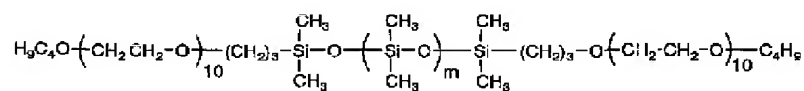
【 化 2 】



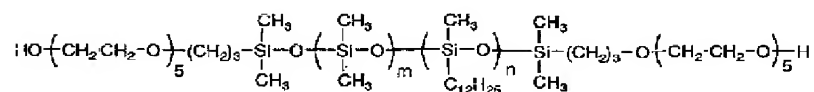
(11)



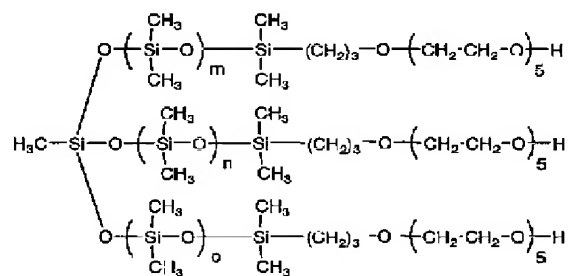
(12)



(13)



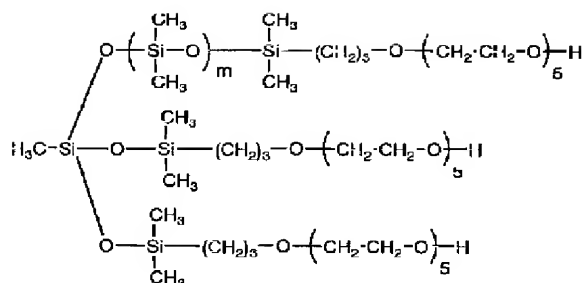
(14)



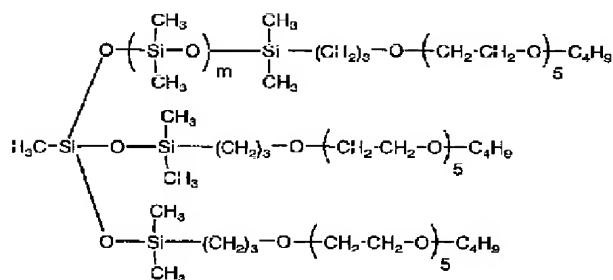
(15)

【 0039 】

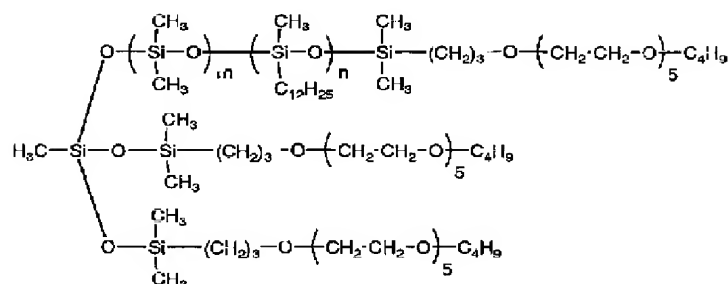
【 化3 】



(16)



(17)



(18)

【 0040 】なお、上記具体例中のエチレンオキシ、及びプロピレンオキシの繰返し数はそれぞれ平均値を表す。また $m \sim o$ は 10 ~ 100 を整数を表す。前記一般式 (I I) ~ (I V) で表される化合物の分子量としては、好ましくは 300 ~ 10,000、より好ましくは 500 ~ 5,000、更には 1,000 ~ 3,000 の範囲のものが好ましく使用される。本発明の現像液には、上記に示されるような消泡剤を 1 種単独で、又は 2 種以上を併用して使用することができる。現像液中の消泡剤の添加量は、現像液中に 0.001 ~ 5 質量% が適当であり、好ましくは 0.005 ~ 1 質量%、より好ましくは 0.01 ~ 0.5 質量% を添加することが効果的である。ここで添加量が少なすぎると、消泡効果の低下を招き、逆に多すぎると、消泡剤の現像液中の相溶性が低下し、相分離を起こす。一般式 (I I) ~ (I V) で表される化合物は市場において、一般に入手することができる。市販品の例として、信越化学工業製、東芝シリコン製、東レシリコン製、チッソ製等のものが挙げられる。

【 0041 】 [4] 本発明の現像液に使用されるその他

の成分

(1) アルカリ剤

本発明に使用される現像液は、上記で示される化合物を含有するアルカリ水溶液である。含有されるアルカリ剤は、前記アルカリ酸化物 M_2O 由来のもの以外に、例えば第 3 リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、硼酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、および同リチウム等の無機アルカリ剤を併用することができる。またモノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、 n -ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどの有機アルカリ剤も用いることができる。これらのアルカリ剤

は単独もしくは2種以上を組み合わせ用いてもよい。アルカリ剤の組み合わせの例としては、アルカリ金属水酸化物と炭酸塩との組み合わせなどが挙げられる。

【0042】(2) キレート剤

本発明の現像液は、キレート剤を含有していてもよい。キレート剤としては、例えば、 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_4\text{P}(\text{NaO}_3\text{P})\text{PO}_3\text{Na}$ 、カルボン（ポリメタリン酸ナトリウム）等のポリリン酸塩、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、ナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1, 2-ジアミノシクロヘキサントラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1, 3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのようなアミノポリカルボン酸類の他2-ホスホノブタンリカルボン酸-1, 2, 4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；2-ホスホノブタノトリカルボン酸-2, 3, 4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ホスホノエタノトリカルボン酸-1, 2, 2、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類を挙げることができる。このようなキレート剤の最適量は使用される硬水の硬度およびその使用量に応じて変化するが、一般的には、使用時の現像液中に0.01~5質量%、より好ましくは0.02~1質量%の範囲で含有させる。

【0043】(3) その他の成分

本発明に使用される現像液には、上記の成分の他に、必要に応じて以下のような成分を併用することができる。例えば安息香酸、フタル酸、p-エチル安息香酸、p-n-プロピル安息香酸、p-イソプロピル安息香酸、p-n-ブチル安息香酸、p-t-ブチル安息香酸、p-t-ブチル安息香酸、p-2-ヒドロキシエチル安息香酸、デカン酸、サリチル酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等の有機カルボン酸；イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、プロピレングリコール、ジアセトンアルコール等の有機溶剤；その他、還元剤、染料、顔料、硬水軟化剤、防腐剤等が挙げられる。さらに本発明の製版方法を、自動現像機を用いて現像処理を行う場合、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液または新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。

【0044】次いで、現像液性状についての詳細に説明

する。

〔pH〕前記現像液としての要件、及び上記の測定及び印刷性能評価において、光重合型感光性平版印刷版の現像液としては、アルカリ強度はpH12.0~12.8の範囲が最適であり、好ましくは12.2~12.6の範囲が良好な結果を与える。pH12.0未満であると、現像不良を生じ易く印刷時に汚れを発生し易くなる。pH12.8を超えると露光により光重合した膜に現像液が浸透し易くなり、画像部がダメージを受け印刷時に耐刷性の低下を起こし易くなるという問題が発生する。

【0045】〔電導度〕本発明の現像液の電導度としては、3~40mS/cmの範囲、好ましくは10~30mS/cm、更に好ましくは15~30mS/cmの範囲で使用される。電導度が3mS/cm未満ではアルカリ強度が弱く、現像性が低下したり、現像液の疲労時又は経時で処理性が低下する。また40mS/cm、更に30mS/cmを超えると、アルカリ強度が高くなり過ぎ、光重合した画像部へのダメージが大きくなり、逆に塩濃度が高くなる結果、微細な画像部間で塩析等を起こし、残膜が生じたりすることがある。

【0046】〔発泡性〕本発明の現像液は、好ましくは発泡性が低く、消泡時間5分以下であり、現像処理時に発泡し現像処理工程に支障を来すことがない。なお発泡性の測定は、次に示す方法にて実施することができる。内径3cmの100ml透明ガラス瓶に現像液を30ml入れて、25℃で1秒間に3回の速度で、ガラス瓶を上下に1分間振とうする。その後、静置し、泡が消えるまでの時間（消泡時間）を測定する。この時間が少ない方が発泡性が低くよい（消泡性が高い）。

〔色〕本発明の現像液は無色、好ましくは水との誤認を防ぐ目的で、視認性が得られる程度の色が付いている。

〔粘度〕本発明の現像液の粘度は好ましくは、水希釈状態で25℃において1.0~10.0cPであり、円滑な現像処理が行える。

【0047】次いで、本発明で用いる光重合型感光性平版印刷版について説明する。

〔4〕光重合型感光層

本発明に使用される光重合型感光性平版印刷版の感光層は、特に限定されないが、レーザー描画可能なネガ型の光重合型の感光層であることが好ましい。光重合型感光層の主な成分は、次の通りである。

a) 付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物

b) アルカリ水溶液に可溶又は膨潤性の高分子重合体

c) 光重合開始剤系、

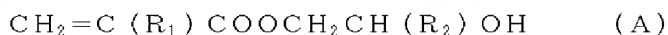
更に必要に応じ、着色剤、可塑剤、熱重合禁止剤等の種々の化合物が添加される。

【0048】付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1

個、好ましくは2個以上有する化合物の中から任意に選択することができる。例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物並びにそれらの共重合体などの化学的形態をもつものである。モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。

【0049】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0050】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトール



（ただし、 R_1 および R_2 はHあるいは CH_3 を示す。）

【0054】また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレート

ールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタアクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0051】イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。さらに、前述のエステルモノマーの混合物も挙げることができる。

【0052】また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

【0053】その他の例としては、特公昭48-41708号公報中に記載されている、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記の一般式（A）で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加せしめた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

を挙げることができる。さらに日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300～308ページ（1984年）に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。なお、これらの使用量は、全成分に対して5～70質量%、好ましくは10～50質量%である。

【0055】本発明に使用される感光性平版印刷版の感光層に含有されるアルカリ水に可溶性又は膨潤性を有す

る高分子重合体は、該組成物の皮膜形成剤としてだけでなく、アルカリ水現像剤の用途に応じて選択使用される。有機高分子重合体は、例えば、水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。この様な有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。

【0056】また同様に、側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。特にこれらの中で〔ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体及び〔アリル(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体が好適である。この他に水溶性有機高分子として、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ポリアミドや2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。また特公平7-120040号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特開平11-352691号に記載のポリウレタン樹脂も本発明の用途には有用である。

【0057】これら高分子重合体は側鎖にラジカル反応性基を導入することにより硬化皮膜の強度を向上させることができる。付加重合反応し得る官能基としてエチレン性不飽和結合基、アミノ基、エポキシ基等が、又光照射によりラジカルになり得る官能基としては、メルカプト基、チオール基、ハロゲン原子、トリアジン構造、オニウム塩構造等が、又極性基としてカルボキシル基、イミド基等が挙げられる。上記付加重合反応し得る官能基としては、アクリル基、メタクリル基、アリル基、スチリル基などエチレン性不飽和結合基が特に好ましいが、又アミノ基、ヒドロキシ基、ホスホン酸基、燐酸基、カルバモイル基、イソシアネート基、ウレイド基、ウレイレン基、スルホン酸基、アンモニオ基から選ばれる官能基も有用である。

【0058】組成物の現像性を維持するため、本発明の高分子重合体は適当な分子量、酸価を有することが好ましい。前述の現像液で現像させるため、重量平均分子量が5000から30万で、酸価0.2~5.0 meq/

gの高分子重合体を使用することが好ましい。これらの有機高分子重合体は全組成中に任意な量を混和させることができる。しかし90質量%を超える場合には、形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。好ましくは10~90質量%、より好ましくは30~80質量%である。また光重合可能なエチレン性不飽和化合物と有機高分子重合体は、質量比で1/9~9/1の範囲とするのが好ましい。より好ましい範囲は2/8~8/2であり、更に好ましくは3/7~7/3である。

【0059】本発明に使用される感光性平版印刷版の感光層に含有される光重合開始剤としては、使用する光源の波長により、特許、文献等で公知である種々の光開始剤、あるいは2種以上の光開始剤の併用系(光開始系)を適宜選択して使用することができる。光開始剤は通常、色素や染料などの増感剤とともに、光開始系を構成する。400nm以上の可視光線、Arレーザー、半導体レーザーの第2高調波、SHG-YAGレーザーを光源とする場合にも、種々の光開始系が提案されており、例えば、米国特許第2,850,445号に記載のある種の光還元性染料、例えばローズベンガル、エオシン、エリスロシンなど、あるいは、染料と開始剤との組み合わせによる系、例えば、染料とアミンの複合開始系(特公昭44-20189号)、ヘキサアリアルビイミダゾールとラジカル発生剤と染料との併用系(特公昭45-37377号)、ヘキサアリアルビイミダゾールとp-ジアルキルアミノベンジリデンケトンの系(特公昭47-2528号、特開昭54-155292号)、環状シス- α -ジカルボニル化合物と染料の系(特開昭48-84183号)、環状トリアジンとメロシアニン色素の系(特開昭54-151024号)、3-ケトクマリンと活性剤の系(特開昭52-112681号、特開昭58-15503号)、ビイミダゾール、スチレン誘導体、チオールの系(特開昭59-140203号)、有機過酸化物と色素の系(特開昭59-1504号、特開昭59-140203号、特開昭59-189340号、特開昭62-174203号、特公昭62-1641号、米国特許第4766055号)、染料と活性ハロゲン化合物の系(特開昭63-258903号、特開平2-63054号など)、染料とボレート化合物の系(特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開昭64-13140号、特開昭64-13141号、特開昭64-13142号、特開昭64-13143号、特開昭64-13144号、特開昭64-17048号、特開平1-229003号、特開平1-298348号、特開平1-138204号など)、ローダニン環を有する色素とラジカル発生剤の系(特開平2-179643号、特開平2-244050号)、チタノセンと3-ケトクマリン色素の系(特開昭63-221110号)、チタノセンとキサンテン色素さらにアミノ基あるいはウレタン基を含む付加重合可能なエチレ

ン性不飽和化合物を組み合わせた系（特開平4-221958号、特開平4-219756号）、チタノセンと特定のメロシアニン色素の系（特開平6-295061号）、チタノセンとベンゾピラン環を有する色素の系（特開平8-334897号）等を挙げることができる。

【0060】本発明においては、特にチタノセン化合物を用いた系が、感度の点で優れており好ましい。チタノセン化合物としては、種々のものを用いることができるが、例えば、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号各公報に記載されている各種チタノセン化合物から適宜選んで用いることができる。さらに具体的に、ジシクロペンタジエニル-Ti-ジクロライド、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビスフェニル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロ-3-（ビル-1-イル）フェニ-1-イル等を挙げることができる。さらに、本発明で用いる光重合開始剤に必要な応じてアミン化合物、チオール化合物などの助剤を加えても良く、これらの水素供与性化合物を加えることによってさらに光重合開始能力を高めることができる。これらの光重合開始剤の使用量は、エチレン性不飽和化合物100質量部に対し、0.05～100質量部、好ましくは0.1～70質量部、更に好ましくは0.2～50質量部の範囲で用いることができる。

【0061】また本発明においては、以上の基本成分の他に、感光層用の感光性組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合禁止剤の添加量は、全組成物の重量に対して0.01～5質量%が好ましい。また必要に

応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の0.5～10質量%が好ましい。

【0062】更に感光層の着色を目的として、着色剤を添加してもよい。着色剤としては、例えば、フタロシアニン系顔料（C. I. Pigment Blue 15:3, 15:4, 15:6など）、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料がある。染料および顔料の添加量は全感光層固形分の約0.5～約20重量%が好ましい。加えて、硬化皮膜の物性を改良するために、無機充填剤やジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、トリクレジルホスフェート等の可塑剤等の添加剤を加えてもよい。これらの添加量は全感光層固形分の10質量%以下が好ましい。

【0063】上記感光層を後述の支持体上に塗布する際には、感光層用組成物を種々の有機溶剤に溶かして使用に供される。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどがある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は、1～50質量%が適当である。前記光重合性感光層用組成物には、塗布面質を向上するために界面活性剤を添加することができる。その被覆量は乾燥後の重量で0.1～10g/m²の範囲が適当である。より好ましくは0.3～5g/m²である。更に好ましくは0.5～3g/m²である。

【0064】〔感光層酸価〕本発明でいう感光層酸価とは、光重合型感光性平版印刷版の支持体上に塗設されて

いる感光性組成物（感光層の上に塗設されるオーバーコート層、例えば、酸素遮断層は含まない）の層、1 gあたりに含有される pK_a 9以下の酸の等量である。実験的には感光層を水酸化ナトリウム水溶液により直接、滴定して求めることができるが、感光性組成物中の pK_a 9以下の酸基を有する化合物の含有量から計算により求めることもできる。具体的に感光層酸価を変える方法としては、感光層成分である架橋剤モノマー／酸基を有するバインダーポリマー（線状高分子）の含有比の変更および酸基の少ない低酸価バインダーポリマーの使用などが考えられる。低酸価バインダーポリマーとしては、酸価 1.5 meq/g 以下が好ましい。より好ましくは 1.2 meq/g 以下である。本発明において感光層の感光層酸価は 1.0 meq/g であることが好ましい。酸価 $0.20\sim 0.60\text{ meq/g}$ の感光層を有する平版印刷版に適用する方が効果的である。さらに画像形成性の点でより好ましくは $0.30\sim 0.50\text{ meq/g}$ の感光層を有するものである。

【0065】〔支持体〕本発明で用いられる光重合型感光性平版印刷版の支持体としては、寸度的に安定な板状物であれば、特に限定されないが、アルミニウム支持体が好適である。アルミニウム支持体は、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とするアルミニウム及びアルミニウム含有（例えばケイ素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル等の金属とアルミニウムとの合金）合金、又はアルミニウム、アルミニウム合金がラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルム又は紙の中から選ばれる。更に特公昭48-18327号に記載の様なポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合シートでもかまわない。このアルミニウム支持体には、適宜後述の基板表面処理が施される。

【0066】〔砂目立て処理〕砂目立て処理方法は、特開昭56-28893号に開示されているような機械的砂目立て、化学的エッチング、電解グレインなどがある。更に塩酸または硝酸電解液中で電気化学的に砂目立てする電気化学的砂目立て方法、及びアルミニウム表面を金属ワイヤーで引っかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立てするボールグレイン法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を砂目立てするブラシグレイン法のような機械的砂目立て法を用いることができ、上記砂目立て方法を単独あるいは組み合わせることもできる。その中でも本発明に有用に使用される表面粗さを作る方法は、塩酸または硝酸電解液中で化学的に砂目立てする電気化学的方法であり、適する電流密度は $100\sim 400\text{ C/dm}^2$ の範囲である。更に具体的には、 $0.1\sim 50\%$ の塩酸または硝酸を含む電解液中、温度 $20\sim 100^\circ\text{C}$ 、時間1秒 \sim 30分、電流密度 $100\sim 400\text{ C/dm}^2$ の条件で電解を行うことが好ましい。

【0067】このように砂目立て処理したアルミニウム支持体は、酸またはアルカリにより化学的にエッチングされる。酸をエッチング剤として用いる場合は、微細構造を破壊するのに時間が掛かり、工業的に本発明を適用するに際しては不利であるが、アルカリをエッチング剤として用いることにより改善できる。本発明において好適に用いられるアルカリ剤は、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を用い、濃度と温度の好ましい範囲はそれぞれ $1\sim 50\%$ 、 $20\sim 100^\circ\text{C}$ であり、 Al の溶解量が $5\sim 20\text{ g/m}^3$ となるような条件が好ましい。エッチングのあと表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸は硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。特に電気化学的粗面化処理後のスマット除去処理方法としては、好ましくは特開昭53-12739号公報に記載されているような $50\sim 90^\circ\text{C}$ の温度の $15\sim 65$ 重量%の硫酸と接触させる方法及び特公昭48-28123号公報に記載されているアルカリエッチングする方法が挙げられる。なお、本発明で有効に用いられる Al 支持体の表面粗さは（ R_a ）は $0.3\sim 0.7\text{ }\mu\text{m}$ が適当である。

【0068】〔陽極酸化処理〕以上のようにして処理されたアルミニウム支持体は、さらに陽極酸化処理が施される。陽極酸化処理はこの分野で従来より行われている方法で行うことができる。具体的には、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等あるいはこれらの二種以上を組み合わせる水溶液または非水溶液中でアルミニウムに直流または交流を流すとアルミニウム支持体表面に陽極酸化皮膜を形成することができる。陽極酸化処理の条件は使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ないが、一般的には電解液の濃度が $1\sim 80\%$ 、液温 $5\sim 70^\circ\text{C}$ 、電流密度 $0.5\sim 60\text{ アンペア/dm}^2$ 、電圧 $1\sim 100\text{ V}$ 、電解時間 $10\sim 100$ 秒の範囲が適当である。これらの陽極酸化処理のうちでも特に英国特許第1,412,768号明細書に記載されている、硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法及び米国特許第3,511,661号明細書に記載されているリン酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。

【0069】本発明においては、陽極酸化皮膜は $1\sim 10\text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 1 g/m^2 以下であると版に傷が入りやすく、 10 g/m^2 以上は製造に多大な電力が必要となり、経済的に不利である。好ましくは、 $1.5\sim 7\text{ g/m}^2$ である。更に好ましくは、 $2\sim 5\text{ g/m}^2$ である。更に、本発明においては、砂目立て処理及び陽極酸化後、アルミニウム支持体に封孔処理を施してもかまわない。かかる封孔処理は、熱水及び無機塩または有機塩を含む熱水溶液への基板の浸漬並びに水蒸気浴などによって行われる。またこのアルミニウム支

持体にはアルカリ金属珪酸塩によるシリケート処理以外の処理、たとえば弗化ジルコニウム酸カリウム、燐酸塩等の水溶液への浸漬処理などの表面処理がなされてもかまわない。

【0070】また、本発明の感光性平版印刷版の支持体には、前記アルミニウム支持体の他に、寸度的に安定な以下の板状物も好適に用いられる。例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙またはプラスチックフィルム等が挙げられる。

【0071】また、これらの支持体に対しては、その支持体に応じた表面親水化処理を行うことも好ましい。表面親水化処理には、エッチングや酸化、還元、ゾルゲルコーティングなどの化学反応による処理や、支持体表面に吸着するような特定の化合物をコーティングすること等が挙げられる。例えば、陽極酸化アルミニウム支持体の場合には、特に燐系の酸原子団を有する有機化合物（燐酸、ホスホン酸、ホスフィン酸）、あるいは特開2001-109139号公報に記載されているアルミニウム基板上に設ける接着層に用いる有機シリコン化合物などが好適に使用される。上記の支持体上に、前述の感光層を形成することで、感光性平版印刷版が製造されるが、感光層を塗設する前に必要に応じて有機または無機の下塗り層が設けられてもかまわない。

【0072】〔酸素遮断性保護層〕本発明の感光性平版印刷版は、その光重合性感光層の上に水溶性ビニル重合体を主成分とする酸素遮断性保護層を有していてもよい。酸素遮断性保護層に含まれる水溶性ビニル重合体としては、ポリビニルアルコール、およびその部分エステル、エーテル、およびアセタール、またはそれらに必要な水溶性を有せしめるような実質量の未置換ビニルアルコール単位を含有するその共重合体が挙げられる。ポリビニルアルコールとしては、71～100%加水分解され、重合度が300～2400の範囲のものが挙げられる。具体的には、株式会社クラレ製PVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-217EE、PVA-224、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられる。

上記の共重合体としては、88～100%加水分解されたポリビニルアセテートクロロアセテートまたはプロピオネート、ポリビニルホルマールおよびポリビニルアセタールおよびそれらの共重合体が挙げられる。その他有用な重合体としては、ポリビニルピロリドン、ゼラチンおよびアラビアゴム等が挙げられ、これらは単独または、併用して用いても良い。

【0073】この酸素遮断性保護層を塗布する際用いる溶媒としては、純水が好ましいが、メタノール、エタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類を純水と混合しても良い。そして塗布溶液中の固形分の濃度は1～20質量%が適当である。この酸素遮断性保護層にはさらに塗布性を向上させるための界面活性剤、皮膜の物性を改良するため、水溶性可塑剤等の公知の添加剤を加えても良い。水溶性の可塑剤としては、たとえばプロピオンアミド、シクロヘキサンジオール、グリセリン、ソルビトール等がある。また、水溶性の（メタ）アクリル系ポリマーなどを添加しても良い。その被覆量は、乾燥後の質量で0.1～15g/m²の範囲が適当である。より好ましくは1.0～5.0g/m²である。

【0074】〔製版プロセス〕本発明の感光性平版印刷版の製版プロセスとしては、必要に応じ、露光前、露光中、露光から現像までの間に、全面を加熱しても良い。このような加熱により、感光層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や、感度の安定化といった利点が生じ得る。さらに、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは、全面露光を行うことも有効である。通常現像前の加熱は150℃以下の穏和な条件で行うことが好ましい。温度が高すぎると、非画像部までがかぶってしまう等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は200～500℃の範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる。

【0075】本発明の感光性平版印刷版の露光方法は、公知の方法を制限なく用いることができる。光源としてはレーザが好ましく、例えば、350～450nmの波長の入手可能なレーザ光源としては以下のものを利用することができる。ガスレーザとして、Arイオンレーザ（364nm、351nm、10mW～1W）、Krイオンレーザ（356nm、351nm、10mW～1W）、He-Cdレーザ（441nm、325nm、1mW～100mW）、固体レーザとして、Nd:YAG（YVO₄）とSHG結晶×2回の組み合わせ（355nm、5mW～1W）、Cr:LiSAFとSHG結晶の組み合わせ（430nm、10mW）、半導体レーザ系として、KNbO₃、リング共振器（430nm、30mW）、導波型波長変換素子とAlGaAs、InGaAs半導体の組み合わせ（380nm～

450nm、5mW～100mW)、導波型波長変換素子とAlGaInP、AlGaAs半導体の組み合わせ(300nm～350nm、5mW～100mW)、AlGaInN(350nm～450nm、5mW～30mW)、その他、パルスレーザーとして、N₂レーザー(337nm、パルス0.1～10mJ)、XeF(351nm、パルス10～250mJ)等が挙げられる。

【0076】特にこの中でAlGaInN半導体レーザー(市販InGaN系半導体レーザー400～410nm 5～30mW)が波長特性、コストの面で好適である。その他、450nm～700nmの入手可能な光源としてはAr⁺レーザー(488nm)、YAG-SHGレーザー(532nm)、He-Neレーザー(633nm)、He-Cdレーザー、赤色半導体レーザー(650～690nm)、及び700～1200nmの入手可能な光源としては半導体レーザー(800～850nm)、Nd-YAGレーザー(1064nm)が好適に利用できる。その他、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、紫外のレーザーランプ(ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー等)、放射線としては電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線なども利用できるが、安価な点で上述の350nm以上のレーザー光源が特に好ましい。また、露光機構は内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等のいずれでもよい。また本発明の感光性平版印刷版の感光層成分は高い水溶性のものを使用することで、中性の水や弱アルカリ水に可溶とすることもできるが、このような構成の感光性平版印刷版は印刷機上に装填後、機上で露光一現像といった方式を行うこともできる。

【0077】また現像処理された光重合型感光性平版印刷版は、特開昭54-8002号、同55-11504

<下塗り用液状組成物1>

フェニルホスホン酸
メタノール
水

2質量部

800質量部

50質量部

【0080】(支持体3)支持体1に下記の表面処理用下塗り液状組成物2をSi量が約0.001g/m²となるように塗布し、100℃で1分間乾燥させたものを支持体3とした。

ユニケミカル(株)ホスマーPE
メタノール
水
パラトルエンスルホン酸
テトラエトキシシラン
3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン

20質量部

130質量部

20質量部

5質量部

50質量部

50質量部

【0081】〔感材例〕上述の支持体1～3上に、下記組成の光重合型感光性組成物を乾燥塗布重量が1.5g/m²となるように塗布し、100℃で1分間乾燥させ、感光層を形成した。続いて、この感光層上にポリビ

5号、同59-58431号等の各公報に記載されているように、水洗面、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を含む不感脂化液で後処理される。本発明の感光性平版印刷版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせて用いることができる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機にかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0078】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

〔支持体例〕

(支持体1:陽極酸化アルミニウム支持体)厚さ0.30mmの材質1Sのアルミニウム板を8号ナイロンブラシと800メッシュのパミストンの水懸濁液を用い、その表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムに70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で、水洗後、20%HNO₃で中和洗浄、水洗した。これをV_g=12.7Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で300クーロン/dm²の陽極時電気で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ0.45μm(Ra表示)であった。ひきつづいて30%のH₂SO₄水溶液中に浸漬し、55℃で2分間デスマットした後、33℃、20%H₂SO₄水溶液中で、砂目立てした面に陰極を配置して、電流密度5A/dm²において50秒間陽極酸化したところ、厚さが2.7g/m²であった。これを支持体1とした。

【0079】(支持体2)支持体1に下記の表面処理用下塗り液状組成物1をP量が約0.05g/m²となるように塗布し、100℃で1分間乾燥させたものを支持体2とした。

<下塗り用液状組成物2>下記成分を混合攪拌し、約5分後に発熱が見られ、60分間反応させた後、内容物を別の容器に移し、メタノールをさらに3万重量部加えたものを液状組成物2とした。

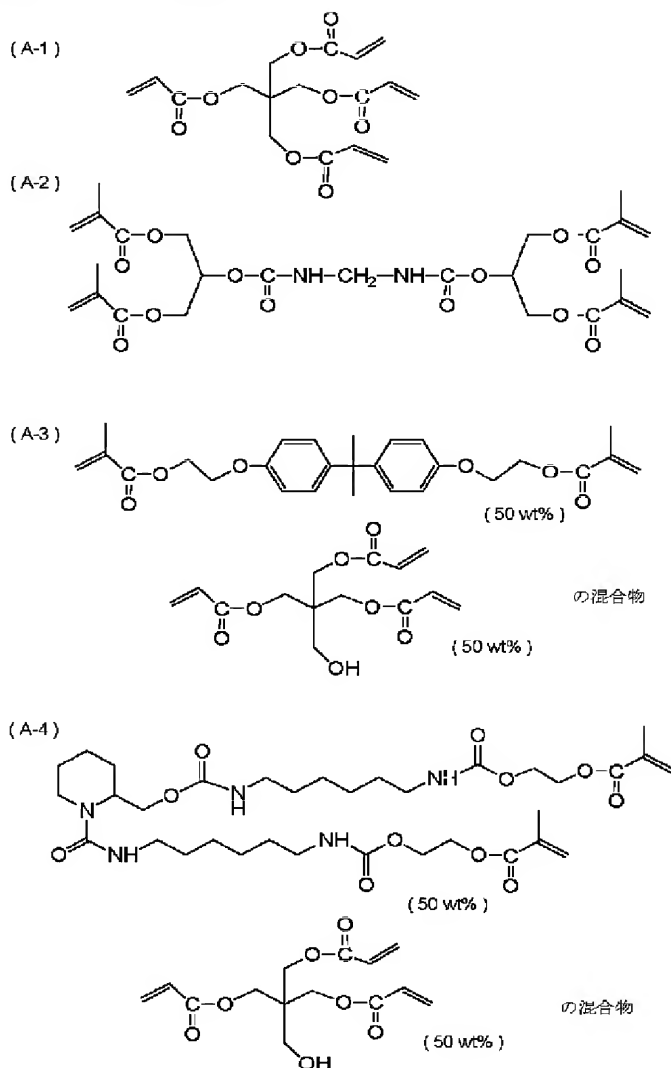
ニルアルコール(ケン化度98モル%、重合度500)の3wt%の水溶液を乾燥塗布重量が2.5g/m²となるように塗布し、120℃で3分間乾燥させ、感光性平版印刷版(感材)を得た。

(感光層塗布液(光重合性組成物):下記表1に詳細を記載)

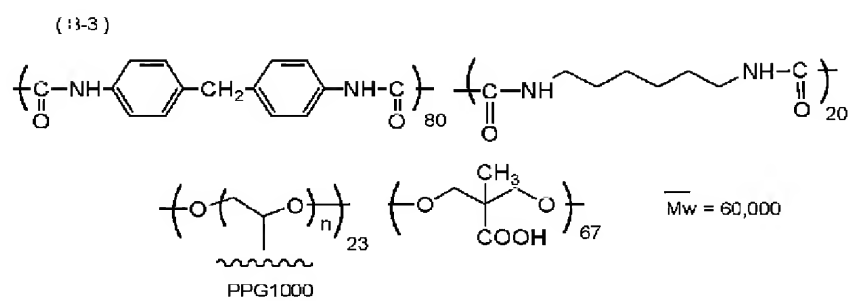
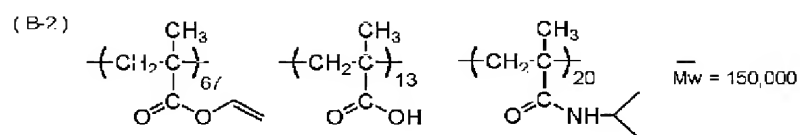
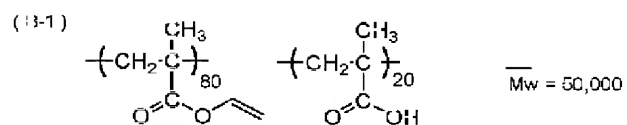
エチレン性不飽和結合含有化合物(A)	a	質量部
線状有機高分子重合体(B)	b	質量部
増感剤(C)	0.15	質量部
光開始剤(D)	0.30	質量部
添加剤(S)	0.50	質量部
フッ素系界面活性剤	0.03	質量部
(メガファックF-177:大日本インキ化学工業(株)製)		
熱重合禁止剤	0.01	質量部
(N-ニトロソヒドロキシルアルミニウム塩)		
ϵ 型の銅フタロシアニン分散物	0.2	質量部
メチルエチルケトン	30.0	質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	30.0	質量部

【0082】なお、感光層塗布液に用いる、エチレン性
不飽和結合含有化合物(A)、線状有機高分子重合体
(B)、増感剤(C)、光開始剤(D)、添加剤(S)

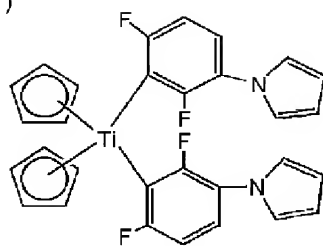
【0083】を以下に示す。



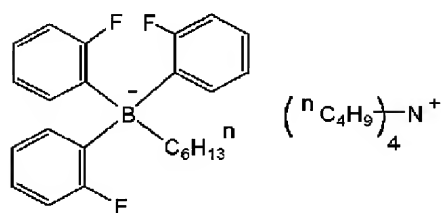
【0084】



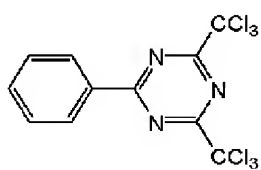
(C-1)



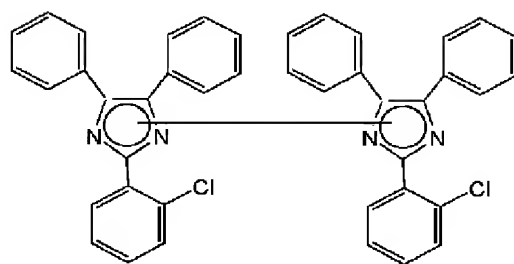
(C-2)



(C-3)

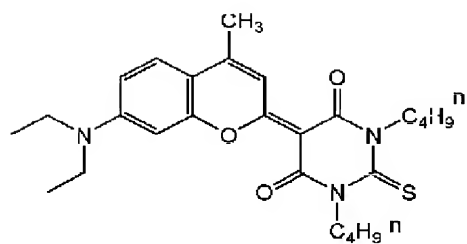


(C-4)

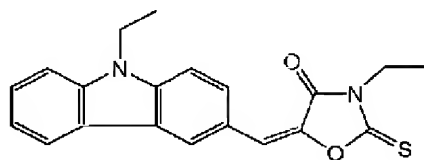


【0086】

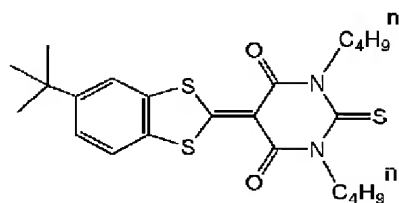
(D-1)



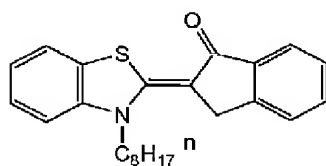
(D-2)



(D-3)

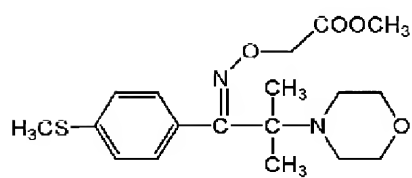


(D-4)

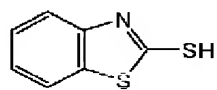


【0087】

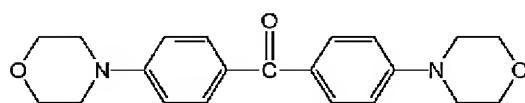
(S-1)



(S-2)



(S-3)



【0088】

【表1】 感材の構成

	A (a質量部)	B (b質量部)	C	D	S	支持体	感光層酸価* (meq/g)
感材 1	A-1 (1.7)	B-1 (1.9)	C-1	D-1	S-1	1	0.45
感材 2	A-1 (1.7)	B-2 (1.9)	C-1	D-1	S-1	2	0.42
感材 3	A-1 (1.5)	B-1 (2.0)	C-1	D-1	S-1	3	0.71
感材 4	A-2 (2.3)	B-3 (1.9)	C-1	D-1	S-1	3	0.48
感材 5	A-1 (1.7)	B-2 (1.9)	C-1	D-2	S-1	2	0.43
感材 6	A-2 (1.9)	B-2 (1.9)	C-2	D-3	S-3	1	0.43
感材 7	A-4 (1.9)	B-2 (1.9)	C-3	D-4	S-1	3	0.44
感材 8	A-3 (1.7)	B-2 (1.9)	C-4	D-4	S-2	2	0.45
感材 9	A-4 (2.1)	B-3 (1.9)	C-1	D-1	S-1	3	0.47

※感光層酸価は感光層 1 g 当りに含有される酸量を水

酸化ナトリウム滴定により測定後、算出した実測値であ

【0089】

[現像液例]

下記組成の現像液を調製した。

(実施例：現像液 1～12 及び比較現像液 1～3：下記表 2 に詳細を記載)

アルカリ	X	x	g
界面活性剤化合物		5.2	g
エチレンジアミンテトラ酢酸・4Na 塩		0.2	g
(キレスト(株)製;キレスト3D)			
消泡剤		0.1	g
1K珪酸カリ(50%)(日本化学工業(株))		y	g
水		(94.5-x-y)	g

【0090】

【表 2】 現像液の組成

現像液	アルカリ X (x g)	界面 活性剤	50%珪酸リ g (SiO ₂ /MgOモル比)	消泡剤*
1	NaOH(0.15)/炭酸ナトリウム(0.17)	I-12	50%珪酸ソーダ [®] 1号 2.0(1.5)	(1)
2	48%KOH(0.43)	I-21	2.4(1.5)	(2)
3	48%KOH(0.43)/炭酸ナトリウム(0.17)	I-51	2.4(1.5)	(3)
4	48%KOH(0.43)/モノエタノールアミン (1.35)	I-7	2.4(1.5)	(5)
5	48%KOH(0.43)/トリエタノールアミン (1.35)	I-13	1.5(1.3)	(8)
6	48%KOH(0.43)/炭酸ナトリウム(0.17)	I-34	1.0(1.1)	(1)
7	48%KOH(0.43)/炭酸ナトリウム(0.17)	I-47	0.8(1.0)	(3)
8	48%KOH(0.43)/炭酸ナトリウム(0.17)	I-56	1.2(1.2)	(12)
9	48%KOH(0.43)/炭酸ナトリウム(0.17)	I-58	1.5(1.3)	(2)
10	48%KOH(0.43)/炭酸ナトリウム(0.17)	I-12	2.4(1.5)	(1)
11	48%KOH(0.43)/炭酸ナトリウム(0.17)	I-53	1.5(1.3)	(2)
12	48%KOH(0.43)/炭酸ナトリウム(0.17)	I-58	2.4(1.5)	(3)
比較1	48%KOH(0.43)/炭酸ナトリウム(0.17)	なし	なし(0)	なし
比較2	48%KOH(0.43)/炭酸ナトリウム(0.17)	なし	2.4(1.5)	なし
比較3	富士写真フイルム(株)製の珪酸塩系 LP-D 現像液を水で 10 倍希釈したもの			
比較4	富士写真フイルム(株)製の有機アルカリ系 DN-3C 現像液を水で 5 倍に希釈したもの			

* 消泡剤の番号は前記の具体例に付した番号である。

【0091】〔現像液性状試験〕本明細書に記載の各検査方法に従って、上記表2の現像液の物性について調査した結果を下記表3示す。

【0092】

【表3】 現像液の物性

現像液	pH	電導度(mS/cm)
現像液1	12.3	22
現像液3	12.3	19
現像液5	12.4	13
現像液8	12.2	12
現像液9	12.3	14
現像液10	12.3	17
現像液12	12.4	23
比較例1	11.4	10
比較例2	12.4	25
比較例3	12.8	32
比較例4	10.0	7

【0093】〔印刷等評価〕上記表1の感材と表2の現像液を組み合わせた際の結果について下記表4にまとめ

た。また、露光、印刷、現像条件は以下のものを使用した。

(現像性の評価) 上述の塗布感材を未露光のまま現像後、版の色を目視評価。残膜がある場合、感光層の色が残る。

【0094】(耐刷性および印刷汚れ性(放置汚れ)の評価) 上述の塗布感材を532nm、100mWのFD・YAGレーザー(CSI社製プレートジェット4)、或いは、405nm、30mWのviolet LD(内面ドラム型実験機)で100μ/cm²の露光(標準露光条件)で4000dpiにて175線/インチの条件で、ベタ画像と1~99%の網点画像(1%刻み)を走査露光した後、各種現像液およびフィニッシングガム液FP-2W(富士写真フイルム製)を仕込んだ自動現像機(富士写真フイルム製LP-850P2)で標準処理を行い平版印刷版を得た(露光後のプレヒートは版面到達温度が100℃、現像液への浸漬時間15秒である)。続いて、得られた平版印刷版についてマン・ローランド社製R201型印刷機で、大日本インキ社製GEOS G墨(N)を使用して印刷し、3%の網点が版飛びを起こした印刷枚数を評価した。印刷汚れ性は三菱重工製ダイヤIF2型印刷機で、大日本インキ社製GEOS G紅(S)を使用して印刷し、その後印刷を停止さ

せ、ガム引きなしに一定時間放置した。その後印刷を再開した時の非画像部のインキ汚れを目視で評価した。

【0095】(現像カスの評価) 上述の塗布感材20m²を上述の現像液(1リットル)中で現像後、1ヶ月放置し沈降した現像カスの有無を調査した。

(消泡性の評価) 本発明の現像液を激しく攪拌し泡立てした後、静置し、泡が消失するまでの時間を測定した。この結果についても表4に示す。

【0096】

【表4】 評価結果

例	感材 No.	現像液 No.	現像性	印刷汚れ (放置 汚れ)	耐刷性 (印刷 枚数)	現像 カスの 発生	消泡まで の時間 (分)
1	1	1	残膜なし	汚れなし	16万	なし	10以下
2	2	3	残膜なし	汚れなし	18万	なし	10以下
3	3	5	残膜なし	汚れなし	16万	なし	10以下
4	4	6	残膜なし	汚れなし	16万	なし	10以下
5	5	8	残膜なし	汚れなし	20万	なし	10以下
6	6	10	残膜なし	汚れなし	17万	なし	10以下
7	7	12	残膜なし	汚れなし	20万	なし	10以下
8	8	3	残膜なし	汚れなし	16万	なし	10以下
9	9	8	残膜なし	汚れなし	17万	なし	10以下
10	2	9	残膜なし	汚れなし	18万	なし	10以下
11	2	12	残膜なし	汚れなし	20万	なし	10以下
12	5	11	残膜なし	汚れなし	18万	なし	10以下
比較例1	2	比較1	残膜あり	汚れあり	15万	カス析出	180以上
比較例2	2	比較2	残膜あり	汚れあり	15万	カス析出	180以上
比較例3	2	比較3	残膜なし	やや汚れあり	10万	カス析出	50
比較例4	2	比較4	残膜あり	汚れあり	5万	カス析出	25

※感材5～8については405nmで露光、感材1～4、9については532nmで露光した。

【0097】表4から明らかなように、本発明の現像液は良好な現像性を示し、耐刷性と印刷汚れを両立させることができ、更に現像カスを発生せず処理安定性が良好である。

【0098】「現像挙動測定」本明細書に記載の検査方法により表4の実施例及び比較例について、現像挙動等の測定を行った結果を表5に示す。

【0099】

【表5】

	使用した 感材 No.	使用した 現像液 No.	未露光部 現像速度 ($\mu\text{m}/\text{s}$)	露光部現像液 浸透速度 ($\mu\text{m}/\text{s}$)	溶解挙動 (干渉波 の有無)
実施例11	2	12	0.18	0.005	あり
比較例1	2	比較例1	0.09	0.005	なし
比較例2	2	比較例2	0.09	0.005	なし
比較例3	2	比較例3	0.12	0.05	なし
比較例4	2	比較例4	0.05	0.02	なし

【0100】

【発明の効果】本発明の光重合型感光性平版印刷版用現像液及び平版印刷版の製版方法は、画像形成性を損なわ

ずに印刷時の汚れと耐刷性の両立ができ、且つ、上述の現像液不溶性化合物を溶解或いは長時間分散安定化でき、現像液の消泡性をも向上させることができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA12 AB03 AC01 AC08 AD01
BC32 BC42 CA14 CA20 CA27
CA28 CA39 CA41 CA50 CB04
CB10 CB13 CB43 CB52 FA17
2H096 AA07 AA08 BA05 BA20 EA04
GA08 GA09 GA11 GA13 LA16